

# VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

REC'D 14 SEP 2001

WIPO PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 33 677-WO SCJ	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/03618	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 20/04/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 06/05/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08K3/00		
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. --Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  06/05/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  12.09.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Feldmann, G  Tel. Nr. +49 89 2399 8300  



**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-14                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-5                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:
- ☐ Ansprüche,                Nr.:
- ☐ Zeichnungen,              Blatt:



5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-5
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-5
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-5
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**

**VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:  
**siehe Beiblatt**



1.) Es wird auf folgende Druckschriften Bezug genommen

- D1: DE 26 53 144 A (BAYER AG) 24. Mai 1978 (1978-05-24) in der Anmeldung erwähnt  
D2: GB-A-1 179 252 (INTERNATIONAL SYNTHETIC RUBBER) 28. Januar 1970 (1970-01-28)  
D3: US-A-5 250 630 (OSHIMA NOBUMITSU ET AL) 5. Oktober 1993 (1993-10-05)  
D4: US-A-4 412 031 (KITAHARA SHIZUO ET AL) 25. Oktober 1983 (1983-10-25)

2.) In D1 (Anspr. S.6, zweiter Abschnitt; Beisp.4) wird Polybutadien mit Carboxylmercaptan in Gegenwart von AIBN umgesetzt. Das Produkt wird in anmeldungsgemäßen Mengenverhältnissen mit Kieselsäure gemischt (siehe D1, Beisp.4, Mischung A). Daher fehlt den Anspr. 1-5 im Hinblick auf D1 die in Art. 33(2)PCT geforderte Neuheit.

In D2 (Anspr.1-3,14-16; S.1,Z.45 - S.2, Z.38; Beisp.1-3) werden Carboxylgruppen an Polybutadien gebunden. In Beispiel 3 werden nur 75% der Carboxylgruppen mit Na-alkoxid umgesetzt. Außerdem werden Metalloxide als mögliche Füller genannt. Anspr. 1 und 2 unterscheiden sich von den Polymer-Zusammensetzungen in D2 in der Beanspruchung eines sehr breiten Mengenbereichs für Füller.

In D3 (Tabelle 2, Sp.3, Z.44-Sp.4, Z.8; Beisp. und Ansprüche 1-3) werden anmeldungsgemäße Polybutadienderivate mit anmeldungsgemäßen Füllergehalt offenbart. Daher fehlt den Anspr. 1,2,4,5 im Hinblick auf D3 die in Art. 33(2)PCT geforderte Neuheit.

In D4 (Sp.1, Z.28-52; Sp.3,Z.25-Sp.6,Z.7; Beispiele) werden Kautschuke mit carboxylgruppenhaltigen Verbindungen umgesetzt. Den modifizierten Kautschuken werden Füller in anmeldungsgemäßen Mengen zugemischt. Auch D4 ist neuheitsschädlich für Anspr.1,2,4 und 5.

Anspr. 1-5 fehlt gegenüber D1, D3 und/oder D4 die in Art. 33(2) PCT geforderte





Neuheit.

Vollständigkeitshalber sei darauf hingewiesen, daß bei der Angabe "0,1-2 Gew.%..." in Anspr. 1 nicht klar ist, was die Basis für die Prozentangabe sein soll.



**Translation**

PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference Le A 33 677-WO SCJ	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/03618	International filing date ( <i>day/month/year</i> ) 20 April 2000 (20.04.00)	Priority date ( <i>day/month/year</i> ) 06 May 1999 (06.05.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08K 3/00, C08L 19/00, C08C 19/20		
Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 27 October 2000 (27.10.00)	Date of completion of this report 12 September 2001 (12.09.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/03618

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-14, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. 1-5, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-5	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-5	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations****1.) Reference is made to the following documents:**

D1: DE-A-26 53 144 (BAYER AG) 24 May 1978

(1978-05-24) cited in the application

D2: GB-A-1 179 252 (INTERNATIONAL SYNTHETIC RUBBER)

28 January 1970 (1970-01-28)

D3: US-A-5 250 630 (OSHIMA NOBUMITSU ET AL)

5 October 1993 (1993-10-05)

D4: US-A-4 412 031 (KITAHARA SHIZUO ET AL)

25 October 1983 (1983-10-25).

2.) In D1 (claims; page 6, second paragraph; Example 4), polybutadiene is reacted with carboxyl mercaptan in the presence of AIBN. The product is mixed in the quantity ratios as per the application with silicic acid (see D1, Example 4, mixture A). Claims 1-5 therefore lack the requisite novelty over D1 (PCT Article 33(2)).

In D2 (Claims 1-3 and 14-16; page 1, line 45 to page 2, line 38; Examples 1-3), carboxyl groups are bonded to polybutadiene. In Example 3, only 75% of the carboxyl groups are reacted with Na-alkoxide. In addition, metal oxides are specified as possible





fillers. Claims 1 and 2 differ from the polymer compositions in D2 in that the former claim a very broad quantity range for the filler.

D3 (Table 2; column 3, line 44 to column 4, line 8; the examples and Claims 1-3) discloses polybutadiene derivatives as per the application with a filler content as per the application. Claims 1, 2, 4 and 5 therefore lack the requisite novelty over D3 (PCT Article 33(2)).

In D4 (column 1, lines 28-52; column 3, line 25 to column 6, line 7; the examples), rubbers are reacted with compounds containing carboxyl groups. A quantity of filler consistent with the application is added to the modified rubbers. D4 also prejudices the novelty of Claims 1, 2, 4 and 5.

Claims 1-5 lack the requisite novelty over D1, D3 and/or D4 (PCT Article 33(2)).



**VIII. Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

For the sake of completeness it is noted that the indication "0.1-2 wt.%" in Claim 1 does not make clear what basis should be used for the percentage indication.



**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

# PCT

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>Le A 33 677-WO SCJ</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5		
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/ 03618</b>	<table border="1"> <tr> <td>Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>20/04/2000</b></td> <td>(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>06/05/1999</b></td> </tr> </table>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>20/04/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>06/05/1999</b>
Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>20/04/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>06/05/1999</b>		
Anmelder  <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT</b>			

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC 00/03618

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K3/00 C08L19/00 C08C19/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 26 53 144 A (BAYER AG) 24. Mai 1978 (1978-05-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 8; Ansprüche; Beispiel 2 ---	1-5
X	GB 1 179 252 A (INTERNATIONAL SYNTHETIC RUBBER) 28. Januar 1970 (1970-01-28) Seite 1, Zeile 45 -Seite 2, Zeile 38; Ansprüche; Beispiele ---	1-4
X	US 5 250 630 A (OSHIMA NOBUMITSU ET AL) 5. Oktober 1993 (1993-10-05) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele --- -/-	1-5

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Juli 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/07/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mettler, R-M





C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 412 031 A (KITAHARA SHIZUO ET AL) 25. Oktober 1983 (1983-10-25) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele Spalte 1, Zeile 36 - Zeile 52 Spalte 3, Zeile 25 - Spalte 6, Zeile 7 ---	1-5
A	K.H. NORDSIEK: "Die Tg-Beziehung - Grundlagen und Bedeutung für die Kautschuktechnologie" KAUTSCHUK UND GUMMI - KUNSTSTOFFE, Bd. 39, Nr. 7, 1986, Seiten 599-611, XP002141660 HEIDELBERG DE Abbildungen 25,32; Tabelle 2 ---	
E	EP 1 000 971 A (BAYER AG) 17. Mai 2000 (2000-05-17) Ansprüche -----	1-5



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 00/03618

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2653144	A	24-05-1978	BE 861051 A	22-05-1978
			CA 1121099 A	30-03-1982
			ES 464360 A	01-09-1978
			FR 2371467 A	16-06-1978
			GB 1575115 A	17-09-1980
			IT 1091794 B	06-07-1985
			JP 1243751 C	14-12-1984
			JP 53065387 A	10-06-1978
			JP 59014482 B	04-04-1984
			NL 7712805 A	25-05-1978
GB 1179252	A	28-01-1970	FR 1521899 A	26-07-1968
			NL 6706258 A	06-11-1967
US 5250630	A	05-10-1993	JP 4011501 A	16-01-1992
US 4412031	A	25-10-1983	NONE	
EP 1000971	A	17-05-2000	NONE	



## PAT. COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 06 December 2000 (06.12.00)	
<b>International application No.</b> PCT/EP00/03618	<b>Applicant's or agent's file reference</b> Le A 33 677-WO SCJ
<b>International filing date (day/month/year)</b> 20 April 2000 (20.04.00)	<b>Priority date (day/month/year)</b> 06 May 1999 (06.05.99)
<b>Applicant</b> SCHOLL, Thomas et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

27 October 2000 (27.10.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer  F. Baechler  Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : C08K 3/00, C08L 19/00, C08C 19/20		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/68307 not. sk
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. November 2000 (16.11.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03618 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. April 2000 (20.04.00) (30) Prioritätsdaten: 199 20 788.7 6. Mai 1999 (06.05.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHOLL, Thomas [DE/DE]; Alte Wipperfürther Strasse 24 a, D-51469 Bergisch Glad- bach (DE). TRIMBACH, Jürgen [DE/DE]; Wupperstrasse 73, D-50859 Köln (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE- SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: DIENE RUBBERS CONTAINING CARBOXYL GROUPS			
(54) Bezeichnung: CARBOXYLGRUPPEN-HALTIGE DIENKAUTSCHUKE			
(57) Abstract <p>The invention relates to rubber mixtures containing diene rubber groups which contain 0.1 - 2 wt. % carboxyl groups and have a glass transition temperature of -120 to -50°. The invention also relates to mixtures comprising filling materials, optionally other rubbers and rubber adjuvants and vulcanizates produced therefrom. The inventive rubber mixtures are suitable for use in the production of fully reinforcing, abrasion-resisting shaped bodies, especially in the production of tyre treads which exhibit a particularly high degree of anti-skid resistance in wet driving conditions, are resistant to abrasion and offer low rolling resistance. Said rubber mixtures are also suitable for use in the production of the side walls of tyres, where they display resistance to fatigue.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft Kautschukmischungen enthaltend Dienkautschuke mit einem Gehalt an Carboxylgruppen von 0,1 bis 2 Gew.-% und einer Glas temperatur von -120 bis -50° sowie deren Mischungen mit Füllstoffen, gegebenenfalls weiteren Kautschuken und Kautschukhilfsmitteln und daraus hergestellte Vulkanisate. Die erfindungsgemässen Kautschukmischungen eignen sich zur Herstellung von hochverstärkten, abriebbeständigen Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von Reifenlauf Flächen, die eine besonders hohe Nassrutschfestigkeit, Abriebbeständigkeit und niedrigen Rollwiderstand aufweisen sowie für Reifenseitenwände mit besonders guter Ermüdungsbeständigkeit.</p>			

leA 33677

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		



Carboxylgruppen-haltige Dienkautschuke

Die vorliegende Erfindung betrifft Kautschukmischungen enthaltend Dienkautschuke  
5 mit einem Gehalt an Carboxylgruppen von 0,1 bis 2 Gew.-% und einer Glastempe-  
ratur von -120 bis -50° sowie deren Mischungen mit Füllstoffen, gegebenenfalls  
weiteren Kautschuken und Kautschukhilfsmitteln und daraus hergestellte Vulkani-  
sate. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich zur Herstellung von  
hochverstärkten, abriebbeständigen Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von  
10 Reifenlaufflächen, die eine besonders hohe Naßrutschfestigkeit, Abriebbeständigkeit  
und niedrigen Rollwiderstand aufweisen sowie für Reifenseitenwände mit besonders  
guter Ermüdungsbeständigkeit.

Doppelbindungshaltige anionisch polymerisierte Lösungskautschuke, wie Lösungs-  
15 Polybutadien und Lösungs-Styrol/Butadien-Kautschuke, besitzen gegenüber entspre-  
chenden Emulsionskautschuken Vorteile bei der Herstellung rollwiderstandsarmer  
Reifenlaufflächen. Die Vorteile liegen u.a. in der Steuerbarkeit des Vinylgehalts und  
der damit verbundenen Glastemperatur und der Molekülverzweigung. Hieraus erge-  
ben sich in der praktischen Anwendung besondere Vorteile in der Relation von Naß-  
20 rutschfestigkeit und Rollwiderstand des Reifens. So beschreibt US-PS 5.227.425 die  
Herstellung von Reifenlaufflächen aus einem Lösungs-SBR-Kautschuk und Kiesel-  
säure. Zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften sind zahlreiche Methoden zur  
Endgruppen-Modifizierung entwickelt worden, wie in EP-A 334 042 beschrieben,  
mit Dimethylaminopropyl-acrylamid, oder, wie in EP-A 447.066 beschrieben, mit  
25 Silylethern. Durch das hohe Molekulargewicht der Kautschuke ist der Gewichtsanteil  
der Endgruppe jedoch gering und kann daher die Wechselwirkung zwischen Füllstoff  
und Kautschukmolekül nur wenig beeinflussen. Es war u.a. eine Aufgabe der vorlie-  
genden Erfindung Dienkautschuke mit einem deutlich höheren Gehalt an wirkungs-  
vollen Gruppen zur Füllstoffwechselwirkung und besonders niedriger Glastemperatur  
30 herzustellen.

US-PS 2.662.874 beschreibt die Herstellung von elastischen Materialien aus Metall-  
ionen-vernetzten polymeren Carboxylaten mit einem Gehalt von 0,001 bis 0,3  
Carboxyläquivalenten pro 100 g Kautschuk. Die genannten elastischen Materialien  
weisen einen sehr breiten Carboxylgruppengehalt auf und sind für die Reifenanwen-  
5 dung der vorliegenden Erfindung aufgrund der inhärenten Hydrolyseempfindlichkeit  
der Metallsalze ungeeignet.

Ein Verfahren zur Herstellung von carboxylgruppenhaltigen (3,9 bis 8,9 Gew.-%  
Carboxylgruppen) Lösungs-Polybutadien-Kautschuken wird u.a. in DE-OS  
10 2.653.144 beschrieben. Diese Kautschuke besitzen aufgrund des hohen Vinylgehalts  
und des hohen Carboxylgruppengehalts zu hohe Glastemperaturen ( $> -50^{\circ}\text{C}$ ) ver-  
bunden mit ungünstigen Dämpfungseigenschaften sind damit kein Ersatz für 1,4-  
Polybutadienkautschuk in Reifenaufläichen und Reifenseitenwänden.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Mischungen carboxylgruppen-  
haltiger Lösungskautschuke zu Verfügung zu stellen, aus denen sich Reifen mit ver-  
besserter Naßrutschfestigkeit, niedrigerem Rollwiderstand sowie hoher mechanischer  
Festigkeit und verbessertem Abriebverhalten herstellen lassen.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Kautschukmischungen, enthal-  
tend einen oder mehrere Kautschuke mit im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-% an gebun-  
denen Carboxylgruppen oder deren Salzen und einer Glastemperatur im Bereich von  
-120 bis  $-50^{\circ}\text{C}$  und einen oder mehrere Füllstoffe im Bereich von 10 bis 500  
Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk.

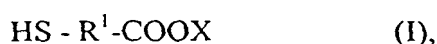
25 Bevorzugt sind erfindungsgemäße Kautschukmischungen, in denen der carboxyl-  
gruppenhaltige Kautschuk einen Gehalt an gebundenen Carboxylgruppen oder deren  
Salzen von 0,1 bis 1 Gew.-% besitzt sowie eine Glastemperatur im Bereich von -120  
bis  $-50^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise -120 bis  $-70^{\circ}\text{C}$  besitzt und einen Gehalt an 1,2-gebundenen  
30 Diolen (Vinylgehalt) im Bereich von 0 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis  
15 Gew. % und einen cis-1,4-Gehalt im Bereich von 30 bis 100 Gew. %, besonders

bevorzugt 90 bis 100 Gew. %, sowie mittlere Molgewichte (Zahlenmittel) von 50.000 bis 2.000.000, bevorzugt 100.000 bis 1.000.000 sowie Mooney-Viskositäten ML 1+4 (100°C) von 10 bis 200, vorzugsweise 30 bis 150 besitzt.

- 5 Die Glastemperatur kann mit bekannten Methoden bestimmt werden, z.B. mittels DSC (Differential-Scanning-Calorimetrie, Aufheizrate 20 K/Min.). Die Bestimmung des Carboxylgruppengehalts kann ebenfalls nach bekannten Methoden wie z.B. Titration der freien Säure, Spektroskopie, Elementaranalyse etc. erfolgen.
- 10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschuke für die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen erfolgt bevorzugt durch Polymerisation mittels Koordinationskatalysatoren oder anionische Lösungspolymerisation. Unter Koordinationskatalysatoren sind in diesem Zusammenhang Ziegler-Natta-Katalysatoren, Koordinations-Katalysatoren und monometallische Katalysatorsysteme zu verstehen. Bevor-
- 15 zugte Koordinationskatalysatoren sind solche auf Basis Ni, Co, Ti oder Nd. Katalysatoren für die anionische Lösungspolymerisation sind auf Alkali- oder Erdalkalimetallbasis, wie z.B. n-Butyllithium. Zusätzlich können die bekannten randomizer und Kontrollagentien für die Mikrostruktur des Polymers verwendet werden. Derartige Lösungspolymerisationen sind bekannt und z.B. in I. Franta Elastomers and
- 20 Rubber Compounding Materials; Elsevier 1989, Seite 113 - 131 und in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Band XIV/1 Seiten 645 bis 673 oder im Band E 20 (1987), Seiten 114 bis 134 und Seiten 134 bis 153 beschrieben.
- 25 Als Diolefine dienen erfindungsgemäß zur Polymerisation 1,3-Butadien, Isopren, 1,3-Pentadien, 2,3-Dimethylbutadien, 1-Vinyl-1,3-Butadien und/oder 1,3-Hexadien. Besonders bevorzugt werden 1,3-Butadien und Isopren eingesetzt.
- 30 Die Carboxylgruppen können in den Kautschuk eingeführt werden dadurch, daß man entweder metallierten Lösungskautschuken Carboxyl-liefernde Verbindungen, beispielsweise CO<sub>2</sub>, zusetzt oder indem man in einer nachgeschalteten Reaktion den

fertigen Kautschuk mit Carboxylgruppen-haltigen Verbindungen, beispielsweise Carboxylgruppen-haltigen Mercaptanen behandelt.

5 Bevorzugt erfolgt die Einführung der Carboxylgruppen in den Kautschuk nach erfolgter Polymerisation der eingesetzten Monomere in Lösung durch Umsetzung der erhaltenen Polymerisate, gegebenenfalls in Gegenwart von Radikalstartern, mit Carboxylmercaptanen der Formel (I)



10

worin

$\text{R}^1$  für eine lineare, verzweigte oder cyclische  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{36}$ -Alkylengruppe steht, die gegebenenfalls mit bis zu 3 weiteren Carboxylgruppen substituiert sein  
15 kann, oder durch Stickstoff-, Sauerstoff oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, oder für eine  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ -Arylengruppe steht,

und

20 X für Wasserstoff oder für ein Metall- oder Ammoniumion steht.

Dieses Verfahren stellt einen weiteren Gegenstand der Erfindung dar.

25 Unter  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{36}$ -Alkylen werden sämtliche dem Fachmann bekannte lineare, cyclische oder verzweigte Alkylenreste mit 1 bis 36 C-Atomen verstanden, wie Methylen, Ethylen, n-Propylen, i-Propylen, n-Butylen, i-Butylen, t-Butylen, n-Pentylen, i-Pentylen, neo-Pentylen, n-Hexylen, Cyclohexylen, i-Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen und Dodecylen.

30 Bevorzugte Carboxylmercaptane der Formel (I) sind Thioglykolsäure, 2-Mercaptopropionsäure (Thiomilchsäure), 3-Mercaptopropionsäure, 4-Mercaptobuttersäure,

Mercaptoundecansäure, Mercaptooctadecansäure, 2-Mercaptobernsteinsäure, 2- und 4-Mercaptobenzoessäure, sowie deren Alkali- und Erdalkali oder Ammoniumsalze. Besonders bevorzugt werden 3-Mercaptopropionsäure, Mercaptobuttersäure und 2-Mercaptobernsteinsäure sowie deren Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium oder Ammoniumsalze eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird 3-Mercaptopropionsäure sowie deren Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium oder Ammoniumsalze.

Im allgemeinen führt man die Reaktion der Carboxylmercaptanen mit den Lösungskautschuken in einem Lösungsmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffen, wie Pentan, Hexan, Cyclohexan, Benzol und/oder Toluol, durch bei Temperaturen von 40 bis 150°C in Gegenwart von Radikalstartern, z.B. Peroxiden, wie Dilauroylperoxid, Azoinitiatoren, wie Azobisisobutyronitril, Benzpinakolsilylether oder in Gegenwart von Photoinitiatoren und sichtbarem oder UV-Licht. Bevorzugte Radikalstarter sind Diacylperoxide, wie Dilauroylperoxid, Didecanoylperoxid, Di (3,5,5-trimethyl hexanoyl) peroxid und Perketale, wie 1.1-Di(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan, 1.1-Di(tert.-butylperoxy)-cyclohexan und 1.1-Di(tert.-butylperoxy)-butan.

Die Menge an einzusetzenden Carboxylmercaptanen richtet sich nach dem gewünschten Gehalt an gebundenen Carboxylgruppen oder deren Salzen in dem in die Kautschukmischungen einzusetzenden Lösungskautschuk.

Die Carbonsäuresalze können auch nach der Einführung der Carbonsäuregruppe in den Kautschuk durch deren Neutralisation hergestellt werden.

Als Füllstoffe kommen für die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen alle bekannten in der Kautschukindustrie verwendeten Füllstoffe in Betracht, diese umfassend sowohl aktive als auch inaktive Füllstoffe.

Zu erwähnen sind:

- 5       -     hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt z.B. durch Fällung von Lösungen von Silikaten oder Flammenhydrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5 - 1000, vorzugsweise 20 - 400 m<sup>2</sup>/g (BET-Oberfläche) und mit Primärteilchengrößen von 10 - 400 nm. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn-, Zr-, Ti-oxiden vorliegen;
- 10       -     synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisilikat wie Magnesiumsilikat oder Calciumsilikat, mit BET-Oberflächen von 20 - 400 m<sup>2</sup>/g und Primärteilchendurchmessern von 10 - 400 nm;
- 15       -     natürliche Silikate, wie Kaolin und andere natürlich vorkommende Kieselsäure;  
      -     Glasfasern und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglaskugeln;  
      -     Metalloxide, wie Zinkoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid;  
      -     Metallcarbonate, wie Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Zinkcarbonat;  
      -     Metallhydroxide, wie z.B. Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid;
- 20       -     Ruße. Die hierbei zu verwendenden Russe sind nach dem Flammruß, Furnace- oder Gasrußverfahren hergestellt und besitzen BET-Oberflächen von 20- 200 m<sup>2</sup>/g, z.B. SAF-, ISAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruße;
- 25       -     Kautschukgele, insbesondere solche auf Basis Polybutadien, Butadien/Styrol-Copolymere, Butadien/Acrylnitril-Copolymere und Polychloropren.
- Bevorzugt werden als Füllstoffe eingesetzt hochdisperse Kieselsäuren und/oder Ruße.

Die genannten Füllstoffe können alleine oder im Gemisch eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Kautschukmischungen als

30       Füllstoffe ein Gemisch aus hellen Füllstoffen, wie hochdispersen Kieselsäuren, und

Russen, wobei das Mischungsverhältnis von hellen Füllstoffen zu Russen bei 0,05 bis 20 bevorzugt 0,1 bis 10 liegt.

5 Die Füllstoffe werden hierbei in Mengen im Bereich von 10 bis 500 Gew.-Teile bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk eingesetzt. Bevorzugt werden 20 bis 200 Gew.-Teile eingesetzt.

10 Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können neben einem, zwei, drei oder mehreren verschiedenen erfindungsgemäßen Carboxylgruppen-haltigen Lösungskautschuken noch andere Kautschuke enthalten, wie Naturkautschuk als auch andere Synthesekautschuke.

Bevorzugte Synthesekautschuke sind beispielsweise bei W. Hofmann, Kautschuk-technologie, Gentner Verlag, Stuttgart 1980 und I. Franta, Elastomers and Rubber  
15 Coumpounding Materials, Elsevier, Amsterdam 1989 beschrieben. Sie umfassen u.a.

	BR	-	Polybutadien
	ABR	-	Butadien/Acrylsäure-Cl-4-alkylester-Copolymere
	CR		Polychloropren
20	IR	-	Polyisopren
	SBR	-	Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1-60, vorzugsweise 20-50 Gew. %
	IIR	-	Isobutylen/Isopren-Copolymerisate
25	NBR	-	Butadien/Acrylnitril-Copolmere mit Acrylnitrilgehalten von 5-60, vorzugsweise 10-40 Gew. %
	HNBR	-	teilhydrierter oder vollständig hydrierter NBR-Kautschuk
	EPDM	-	Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate

30 sowie Mischungen dieser Kautschuke. Für die Herstellung von Kfz-Reifen sind insbesondere Naturkautschuk, Emulsions-SBR sowie Lösungs-SBR-Kautschuke mit einer Glasstemperatur oberhalb von -50°C, die gegebenenfalls mit Silylethern oder

anderen funktionellen Gruppen z.B. nach EP-A 447.066 modifiziert sein können, Polybutadienkautschuk mit hohem 1,4-cis-Gehalt (> 90 %), der mit Katalysatoren auf Basis Ni, Co, Ti oder Nd hergestellt wurde, sowie Polybutadienkautschuk mit einem Vinylgehalt von bis zu 75 % sowie deren Mischungen von Interesse.

5

Ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße Kautschukmischungen enthalten neben einem oder mehreren Carboxylgruppen-haltigen Kautschuken mit einer Glasstemperatur zwischen -120° bis -50°C zusätzliche Kautschuke ausgewählt aus der Reihe Naturkautschuk, Polysisopren und Styrol/Butadien-Copolymere mit Styrolgehalten zwischen 10 und 50 Gew. %. Die Menge an diesen zusätzlichen Kautschuken liegt üblicherweise im Bereich von 0,5 bis 95, bevorzugt 40 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Kautschukmenge in der Kautschukmischung. Die Menge an zusätzlich zugegebenen Kautschuken richtet sich wieder nach dem jeweiligen Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen.

15

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen noch andere Kautschukhilfsmittel enthalten, die beispielsweise der Vernetzung der aus den Kautschukmischungen hergestellten Vulkanisate dienen, oder die die physikalischen Eigenschaften der aus den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen hergestellten Vulkanisate für deren speziellen Einsatzzweck verbessern.

20

Als Vernetzeragentien können beispielsweise Schwefel oder Schwefel-liefernde Verbindungen eingesetzt werden, so wie Radikale-liefernde Vernetzeragentien, wie organische Peroxide. Bevorzugt wird Schwefel als Vernetzeragenz eingesetzt. Darüber hinaus können, wie erwähnt, die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen weitere Hilfsmittel, wie die bekannten Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloxide sowie Aktivatoren, enthalten.

25  
30



Die erfindungsgemäßen Kautschukhilfsmittel werden in den üblichen, bekannten Mengen eingesetzt, wobei sich die eingesetzte Menge nach dem späteren Verwendungszweck der Kautschukmischungen richtet. Üblich sind beispielsweise Mengen an Kautschukhilfsmitteln im Bereich von 2 bis 70 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk.

Für die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen, die mit hochaktiven Kieselsäuren gefüllt sind, ist die Verwendung von zusätzlichen Füllstoffaktivatoren besonders vorteilhaft. Bevorzugte Füllstoffaktivatoren sind schwefelhaltige Silylether, insbesondere Bis-(trialkoxisilyl-alkyl)-polysulfide, wie sie in DE 2.141.159 und DE 2.255.577 beschrieben sind. Darüber hinaus kommen in Frage oligomere und/oder polymere schwefelhaltige Silylether entsprechend der Beschreibung in DE 4.435.311 und EP 670.347. Außerdem sind einzusetzen Mercapatoalkyltrialkoxisilane, insbesondere Mercaptopropyltriethoxisilan und Thiocyanatoalkylsilylether (siehe DE 19.544.469). Die Füllstoffaktivatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, d.h. in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können z.B. hergestellt werden durch Abmischung der Carboxylgruppen-haltigen Lösungskautschuke mit den entsprechenden Füllstoffen sowie gegebenenfalls weiteren Kautschuken und weiteren Kautschukhilfsmitteln in geeigneten Mischapparaturen, wie Knetern, Walzen oder Extrudern.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen hergestellt, indem man zunächst die Polymerisation der genannten Monomeren in Lösung vornimmt, die Carboxylgruppen in den Lösungskautschuk einführt und nach Beendigung der Polymerisation und der Einführung der Carboxylgruppen den im entsprechenden Lösungsmittel vorliegenden Lösungskautschuk mit den entsprechenden Füllstoffen und gegebenenfalls weiteren Kautschuken und weiteren Kautschukhilfsmitteln, insbesondere Weichmachern, in den entsprechenden Mengen vermischt und anschließend

das Lösungsmittel mit heißem Wasser und/oder Wasserdampf bei Temperaturen von 50 bis 200°C, gegebenenfalls unter Vakuum, entfernt.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen zur Herstellung von Formkörpern aller Art, insbesondere für die Herstellung von Reifen, besonders bevorzugt Reifenlaufflächen und Reifenseitenwänden, dienen.

**Beispiele****Beispiel 1**

- 5 Eine Lösung von 500 g Lösungs-Polybutadien-Kautschuk Buna CB 45 NF (Bayer AG, Li-Typ, cis-1,4-Gehalt ca. 40 %) in 4 l Cyclohexan wird bei 80°C mit 6,25 g 3-Mercaptopropionsäure und 1 g Dilauroylperoxid versetzt. Anschließend rührte man 7 Stunden bei 80°C nach. Dann setzte man 2,5 g Antioxidant Vulkanox 4020 (Bayer AG) und 101,3 g aromatisches Mineralöl Enerthene 1849-1 (BP) hinzu
- 10 und destillierte das Lösungsmittel mit Wasserdampf (100-110°C) ab. Nach dem Trocknen bei 70°C im Vakuum erhielt man 593 g eines mit 20 phr Mineralöl verstreckten Kautschuks mit dem Schwefelgehalt 0,3 Gew.-%, Carboxylgruppen-Gehalt 0,5 Gew.-% bezogen auf Kautschuk, Viskosität, ML 1+4 (100°C) 59, cis-1,4-Gehalt 40 %. Glastemperatur: -88°C.

15

**Beispiel 2:**

- In einem 1,5 l Knetter (Mischzeit 5 Minuten, Auswurftemperatur 150°C) wurden die nachfolgenden Kautschukmischungen hergestellt. Schwefel und Beschleuniger
- 20 wurden zum Schluß auf einer Walze (50°C) zugemischt.

	Vergleich	Beispiel
	2.A	2.1
<b>im Knetter wurden gemischt:</b>		
Buna VSL 5025-1 (mit 37,5 phr Mineralöl verstrecktes L-SBR der Bayer AG)	61,9	61,9
Naturkautschuk	10	10
Butadienkautschuk buna CB 45	45	0
carboxylgruppenhaltiger	0	54
Butadienkautschuk gemäß Beispiel 1 (20 phr Ölgehalt)		
Mineralöl Enerthene 1849-1 (BP)	20	11
Kieselsäure Vulkasil S (Bayer AG)	70	70
Silan Si 69 (Degussa Hüls)	6	6
Ruß Corax N 121 (Degussa Hüls)	10	10
Zinkoxid	3	3
Sterinsäure	1	1
Ozonschutzwachs Antilux 654 (Rheinchemie)	1,5	1,5
Antioxidans Vulkanox HS (Bayer AG)	1	1
Antioxidans Vulkanox 4020 (Bayer AG)	1	1
<b>auf der Walze wurden zugemischt:</b>		
N-Cyclohexylmercaptobenthiazolsulfen- amid Vulkacit CZ (Bayer AG)	1,8	1,8
Dipenylguanidin Vulkacit D (Bayer AG)	2	2
Schwefel	1,5	1,5

Die Kautschukmischungen wurden anschließend 15 Minuten bei 170°C vulkanisiert. Es wurden folgende Vulkanisateigenschaften erhalten:

Zugfestigkeit (MPa)	16,8	18,2
Bruchdehnung (%)	450	330
Spannungswert bei 100 % Dehnung (MPa)	2,4	2,9
Spannungswert bei 300 % Dehnung (MPa)	9,5	16,3
Rückprallelastizität bei 70°C (%)	54	63
Härte (Shore A)	66	66
tan delta bei 70°C	0,138	0,108

- 5 Die Prüfergebnisse belegen die deutlich geringere dynamische Dämpfung bei 70°C, gemessen als Rückprallelastizität und als tan delta, die erfahrungsgemäß mit einem deutlich reduzierten Reifen-Rollwiderstand korreliert.

### Beispiel 3:

10

#### **Herstellung eines Masterbatches aus gefällter Kieselsäure und Carboxylgruppen-haltigem BR-Kautschuk:**

- 15 Nach dem Verfahren von Beispiel 1 setzte man 500 g BR-Kautschuk Buna CB 65 in 4 l Cyclohexan bei 80°C mit 12,5 g 3-Mercaptopropionsäure und 0,5 g Dilauroylperoxid um. Reaktionsdauer: 5 Stunden. Zu diesem Zeitpunkt hatte sich die 3-Mercaptopropionsäure zu 36 % umgesetzt. Carboxylgruppengehalt des Polymers 0,38 Gew.-%. Dann setzte man unter Rühren bei 75°C 2,5 g Stabilisator Vulkanox® 4020 (Bayer AG), 189,5 g aromatisches Mineralöl Renopal® 450 (Fuchs Mineralölwerke) und 405 g hochaktive gefällte Kieselsäure Vulkasil® S (N<sub>2</sub>-Oberfläche ca. 20 180 m<sup>2</sup>/g, Bayer AG) hinzu und rührte bis zur gleichmäßigen Verteilung bei dieser Temperatur ca. 30 Minuten nach. Anschließend wurde das Lösungsmittel durch Einleiten von Wasserdampf (100-110°C) entfernt. Dabei wurde das Reaktionsgefäß von außen bei 75 - 80°C beheizt.. Im Anschluß daran wurde der feuchte Feststoff ent-

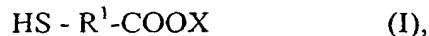
nommen und über ein Sieb von feinteiliger Kieselsäure abfiltriert und dann bei 65°C im Vakuum getrocknet. Man erhielt 1090 g eines braunen Kieselsäure/Kautschuk-Masterbatches (99 % der Theorie). Das Abwasser war frei von Kieselsäure.

5     **Vergleichsbeispiel 3.A:**

Es wurde wie in Beispiel 3 verfahren, wobei eine Lösung von 500 g BR-Kautschuk Buna CB 65 und 2,5 g Vulkanox® 4020 in 4 l Cyclohexan bei 75°C mit 400 g hoch-aktiver gefällter Kieselsäure Vulkasil® S gemischt wurde. Anschließend entfernte  
10     man das Lösungsmittel durch Einleiten von Wasserdampf (100-110°C), wobei das Reaktionsgefäß von außen mit 75-80°C beheizt wurde. Im Anschluß daran wurde der feuchte Feststoff entnommen und über ein Sieb von feinteiliger Kieselsäure abfiltriert und dann bei 65°C im Vakuum getrocknet. Man erhielt 597 g (66 % d. Theorie) eines inhomogenen Kieselsäure/Kautschuk-Masterbatches. Das Abwasser enthielt große  
15     Mengen (ca. 75 % der eingesetzten Menge) Kieselsäure.

Patentansprüche

1. Kautschukmischung enthaltend einen oder mehrere Kautschuke mit im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-% an gebundenen Carboxylgruppen oder deren Salzen und einer Glas temperatur im Bereich von -120 bis -50°C und einen oder mehrere Füllstoffe im Bereich von 10 bis 500 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk.
2. Kautschukmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk aus Diolefinen aufgebaut wurde.
3. Verfahren zur Herstellung eines Kautschuks mit im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-% an gebundenen Carboxylgruppen, dadurch gekennzeichnet, daß man den Kautschuk nach der Polymerisation in Lösung mit Carboxylmercaptanen der allgemeinen Formel (I)



wobei

$\text{R}^1$  für eine lineare, verzweigte oder cyclische  $\text{C}_1\text{-C}_{36}$  Alkylgruppe steht, die gegebenenfalls mit bis zu 3 weiteren Carboxylgruppen substituiert sein kann, oder durch Stickstoff-, Sauerstoff oder Schwefelatome unterbrochen sein kann oder für eine  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -Arylengruppe steht

und

$\text{X}$  für Wasserstoff oder für ein Metall- oder Ammoniumion steht,

gegebenenfalls in Gegenwart von Radikalstartern umgesetzt.

4. Verwendung der Kautschukmischungen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern aller Art.
5. Verwendung der Kautschukmischungen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Reifen.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

PCT/EP 00/03618

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08K3/00 C08L19/00 C08C19/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 26 53 144 A (BAYER AG) 24 May 1978 (1978-05-24) cited in the application page 8; claims; example 2	1-5
X	GB 1 179 252 A (INTERNATIONAL SYNTHETIC RUBBER) 28 January 1970 (1970-01-28) page 1, line 45 -page 2, line 38; claims; examples	1-4
X	US 5 250 630 A (OSHIMA NOBUMITSU ET AL) 5 October 1993 (1993-10-05) abstract; claims; examples	1-5
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 July 2000

Date of mailing of the international search report

27/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mettler, R-M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/03618

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 412 031 A (KITAHARA SHIZUO ET AL) 25 October 1983 (1983-10-25) abstract; claims; examples column 1, line 36 - line 52 column 3, line 25 - column 6, line 7	1-5
A	K.H. NORDSIEK: "Die Tg-Beziehung - Grundlagen und Bedeutung für die Kautschuktechnologie" KAUTSCHUK UND GUMMI - KUNSTSTOFFE, vol. 39, no. 7, 1986, pages 599-611, XP002141660 HEIDELBERG DE figures 25,32; table 2	
E	EP 1 000 971 A (BAYER AG) 17 May 2000 (2000-05-17) claims	1-5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/03618

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2653144	A	24-05-1978	BE 861051 A	22-05-1978
			CA 1121099 A	30-03-1982
			ES 464360 A	01-09-1978
			FR 2371467 A	16-06-1978
			GB 1575115 A	17-09-1980
			IT 1091794 B	06-07-1985
			JP 1243751 C	14-12-1984
			JP 53065387 A	10-06-1978
			JP 59014482 B	04-04-1984
			NL 7712805 A	25-05-1978
GB 1179252	A	28-01-1970	FR 1521899 A	26-07-1968
			NL 6706258 A	06-11-1967
US 5250630	A	05-10-1993	JP 4011501 A	16-01-1992
US 4412031	A	25-10-1983	NONE	
EP 1000971	A	17-05-2000	NONE	



**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

IPK 7 C08K3/00 C08L19/00 C08C19/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 26 53 144 A (BAYER AG) 24. Mai 1978 (1978-05-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 8; Ansprüche; Beispiel 2	1-5
X	GB 1 179 252 A (INTERNATIONAL SYNTHETIC RUBBER) 28. Januar 1970 (1970-01-28) Seite 1, Zeile 45 -Seite 2, Zeile 38; Ansprüche; Beispiele	1-4
X	US 5 250 630 A (OSHIMA NOBUMITSU ET AL) 5. Oktober 1993 (1993-10-05) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele	1-5
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Juli 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/07/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mettler, R-M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 412 031 A (KITAHARA SHIZUO ET AL) 25. Oktober 1983 (1983-10-25) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele Spalte 1, Zeile 36 - Zeile 52 Spalte 3, Zeile 25 - Spalte 6, Zeile 7	1-5
A	K.H. NORDSIEK: "Die Tg-Beziehung - Grundlagen und Bedeutung für die Kautschuktechnologie" KAUTSCHUK UND GUMMI - KUNSTSTOFFE, Bd. 39, Nr. 7, 1986, Seiten 599-611, XP002141660 HEIDELBERG DE Abbildungen 25,32; Tabelle 2	
E	EP 1 000 971 A (BAYER AG) 17. Mai 2000 (2000-05-17) Ansprüche	1-5

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 00/03618

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied( r) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2653144 A	24-05-1978	BE 861051 A	22-05-1978
		CA 1121099 A	30-03-1982
		ES 464360 A	01-09-1978
		FR 2371467 A	16-06-1978
		GB 1575115 A	17-09-1980
		IT 1091794 B	06-07-1985
		JP 1243751 C	14-12-1984
		JP 53065387 A	10-06-1978
		JP 59014482 B	04-04-1984
		NL 7712805 A	25-05-1978
GB 1179252 A	28-01-1970	FR 1521899 A	26-07-1968
		NL 6706258 A	06-11-1967
US 5250630 A	05-10-1993	JP 4011501 A	16-01-1992
US 4412031 A	25-10-1983	KEINE	
EP 1000971 A	17-05-2000	KEINE	

